

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029732

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
C08F 20/04  
C08F291/00  
C08L 51/00  
// C08L101/00

(21)Application number : 10-083391

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP  
MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 30.03.1998

(72)Inventor : MIYABAYASHI TOSHIYUKI  
TAKAMATSU YASUSHI  
HOSHINO FUTOSHI  
KANEKO MASAHIKA  
YOSHIMURA HISAHIRO

(30)Priority

Priority number : 09 77579 Priority date : 28.03.1997 Priority country : JP

## (54) INK COMPOSITION FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink compsn. which gives an image excellent in resistances to scratch and water, does not cause nozzle clogging, and enables stable printing by compounding fine polymer particles having film-forming properties, carboxyl groups at the surfaces, and a reactivity with a divalent-metal salt with a colorant, a water-soluble org. solvent, and water.

SOLUTION: The reactivity of the polymer particles with the divalent-metal salt is such that, when 3 vol. of an aq. emulsion contg. the particles in a concn. of 0.1 wt.% is brought into contact with 1 vol. of an aq. soln. of the divalent-metal salt with a concn. of 1 mol/mol, the time necessary for the transmission of light with a wavelength of 700 nm to be decreased to 50% of the initial value is  $1 \times 10^4$  sec or lower. The particles in the compsn. forms a resin film when the solvent evaporates, thus strongly fixing the colorant on the surface of a recording medium. The particles, contg. carboxyl groups in a large amt., do not have the affinity with a water-repellent-treated ink jet nozzle and is effective for preventing defects in delivery. The particles are produced by the emulsion polymn. of an acrylic ester, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29732

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

C 0 8 F 20/04

C 0 8 F 20/04

291/00

291/00

C 0 8 L 51/00

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-83391

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-77579

(32) 優先日 平9 (1997) 3月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 高松 靖

神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現でき、ノズルの目詰まりがなく、安定した印字が可能となるインク組成物を提供すること。

【解決手段】 造膜性を有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1 \times 10^{-4}$ 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するポリマーインク組成物は、耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現でき、ノズルの目詰まりがなく、安定した印字が可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤と、ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、

前記ポリマー微粒子は、造膜性を有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1 \times 10^{-4}$ 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものである、インク組成物。

【請求項2】前記ポリマー微粒子を水媒体に分散させ、濃度10重量%に調製した水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が70°以上である、請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】前記ポリマー微粒子を水媒体に分散させ、濃度35重量%に調製した水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3}$  N/m (20℃)以上である、請求項1記載のインク組成物。

【請求項4】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来の構造を1~10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、該架橋性単量体由来の構造を0.2~4重量%含有してなる、請求項1~3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】前記ポリマー微粒子がコアシェル構造を有するものである、請求項1~4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記ポリマー微粒子が自己架橋性を有するものである、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】コア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂からなる、請求項6に記載のインク組成物。

【請求項8】前記ポリマー微粒子の最低成膜温度が30℃以下である、請求項1~7のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記水溶性有機溶媒が180℃以上の沸点を有するものである、請求項1~8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】インクジェット記録用インク組成物に添加して用いられるポリマー微粒子であって、造膜性を有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1 \times 10^{-4}$ 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものである、ポリマー微粒子。

【請求項11】濃度10重量%に調製したその水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が70°以上であ

る、請求項10に記載のポリマー微粒子。

【請求項12】濃度35重量%に調製したその水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3}$  N/m (20℃)以上である、請求項10に記載のポリマー微粒子。

【請求項13】カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来の構造を1~10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、該架橋性単量体由来の構造を0.2~4重量%含有してなる、請求項10~12のいずれか一項に記載のポリマー微粒子。

【請求項14】コアシェル構造を有する、請求項10~13のいずれか一項に記載のポリマー微粒子。

【請求項15】自己架橋性を有する、請求項14に記載のポリマー微粒子。

【請求項16】コア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂からなる、請求項15に記載のポリマー微粒子。

【請求項17】最低成膜温度が30℃以下である、請求項10~16のいずれか一項に記載のポリマー微粒子。

【請求項18】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1~9のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、方法。

【請求項19】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1~9のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項20】請求項18または19に記載の方法によって記録が行われた、記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の背景】

## 発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物およびインクジェット記録用インク組成物に好ましく用いられるポリマー微粒子に関する。

## 【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インクの小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。インクとしては、一般に各種の水溶性染料を水または水と有機溶剤とに溶解させたものが使用されている。このような水溶性染料を含むインクにより形成された画像は耐水性や耐光性に劣ることが一般的に指摘されている。

【0003】これに対して、顔料を水性媒体に分散させて得られたインクは、耐水性および耐光性に優れる。しかし、顔料を着色剤とするインクにより得られた画像は、着色剤成分が記録媒体表面近くに残りやすい。よって、着色剤の記録媒体表面への定着が十分でないと、画

像を指で擦ると顔料で紙が汚れたり、またマーカーペンで印刷文字をマーキングした場合に画像部分が汚れるとの指触性および耐擦過性において十分な印字が得られない。着色剤の記録媒体への定着性を改善するため、インク組成物に樹脂を添加する提案がなされている。この樹脂は結着剤として着色剤を強固に記録媒体上に固定するものと考えられる。

【0004】樹脂を含んだインク組成物としては、例えば特公昭62-1426号公報に顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させたインクが、特開昭55-157668号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平1-217088号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平3-60068号公報および特開平4-18462号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが開示されている。また、特開昭56-147859号公報や特開昭56-147860号公報、特公平4-5703号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。

【0005】また、コア部とそれを取り囲むシェル部とからなるコア・シェル型の樹脂粒子をインクジェット記録用インクに用いる検討もなされている。例えば、特開平3-299234号公報には、平均粒径0.1 $\mu$ m以下の(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類の単独重合または共重合で得られたコアポリマーとフッ素ポリマーとからなるシェルポリマーで構成された2層構造を持つポリマー微粒子を用いた画像記録用インクが提案されている。また、特開平8-259869号公報には、水性インクセットの成分としてコアがスチレン・ジビニルベンゼンポリマー等の高架橋を有するポリマーで、シェルが表面変性可能な構造を有する有機微粒子を用いるという提案がされている。

【0006】また、特開平7-278479号公報には、1分子中に重合性二重結合を含有する基を2個以上有する架橋性モノマーを5重量%以上、かつ親水性基を有する親水性モノマーを2重量%以上含有する重合性モノマーを重合して得られた微粒子の利用が提案されている。

【0007】しかしながら、このような樹脂を含んでなるインク組成物にあっては、場合によって、樹脂の添加によってインク組成物の粘度が高くなりインクジェット記録方法に適さないものになってしまうことが観察された。また、インクジェット記録用ヘッドにおいては、ノズルプレートが撥水性に処理し、インク滴がノズルより飛翔しやすいようにされている。樹脂を含んだインク組成物は、一般に、撥水性に処理されたノズルプレートと馴染んでそれをよく濡らす傾向がある。その結果インク滴の飛行曲がりおよび吐出不良の発生が観察された。さらに、樹脂の水溶性に起因して、得られた印刷画像は耐

水性に劣ることがある。さらにまた、インク中の水分の蒸発に起因するインクの粘度上昇によってノズルが目詰まりしてしまうことがしばしば観察された。

【0008】また、特開平7-278479号公報に開示の重合体微粒子は架橋性モノマーが5重量%以上含有されていることから高架橋となり、十分な成膜性が得られないために、印字物の記録媒体への十分な定着性が得られず、耐擦過性に劣るという問題がある。

【0009】

【発明の概要】本発明者らは、今般、二価の金属の塩と高い反応性を有するポリマー微粒子の添加によって、優れた性能を有するインク組成物が得られるとの知見を得た。とりわけ、耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現でき、ノズルの目詰まりがなく、安定した印字が可能となるインク組成物の提供が可能であるとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。

【0010】従って、本発明は、耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現でき、ノズルの目詰まりがなく、安定した印字が可能となるインク組成物の提供をその目的としている。

【0011】そして、本発明によるインク組成物は、着色剤と、ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記ポリマー微粒子は、造膜性を有し、その表面にカルボキシ基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1 \times 10^{-4}$ 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものである。

【0012】

【発明の具体的説明】

インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0013】本発明によるインク組成物は、着色剤と、ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる。

【0014】ポリマー微粒子

本発明において用いられるポリマー微粒子は、造膜性を有し、かつ二価金属塩と高い反応性を有するものである。

【0015】ここで、造膜性とは、ポリマー微粒子を水に分散させ水性エマルジョンの形態としたとき、この水性エマルジョンの水成分を蒸発させていくと、樹脂皮膜が形成されることを意味する。このポリマー微粒子が添加されたインク組成物は、その溶媒成分を蒸発させてい

くと、樹脂皮膜が同様に形成される性質を有することとなる。この樹脂皮膜は、インク組成物中の着色剤成分を強固に記録媒体表面に固着する役割を担う。これによって、耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0016】さらに本発明において用いられるポリマー微粒子は、その表面にカルボキシル基を有し、さらに二価金属塩と高い反応性を有する。具体的には、ポリマー微粒子は、その0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1 \times 10^4$ 秒以下（好ましくは $1 \times 10^3$ 秒以下、より好ましくは $1 \times 10^2$ 秒以下）となるような二価金属塩との反応性を有するものである。本発明において用いられるポリマー微粒子は、二価金属イオンと接触すると反応して浮遊物を生じ溶液の透明度を落とす。この浮遊物の生成量を光の透過率をもって測定する。ここで、二価金属イオンとは、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ が挙げられ、それと塩を形成する陰イオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ および $\text{CH}_3\text{COO}^-$ があげられる。このような高い反応性は、ポリマー微粒子がその表面に比較的多くのカルボキシル基を有することに起因するものと考えられる。上記の様な高い反応性を示すような多量のカルボキシル基をその表面に有するポリマー微粒子を含んでなるインク組成物は、撥水处理されたインクジェット記録用ヘッドのノズルプレートに親和性を有さない。従って、従来、樹脂を含んだインク組成物において問題とされていた、インク組成物がノズルプレートをよく濡らし、その結果インク滴の飛行曲がりおよび吐出不良の発生が有効に防止されとの大きな利点を有する。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を濃度10重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が $70^\circ$ 以上であることが好ましい。さらに、ポリマー微粒子を濃度35重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  ( $40 \text{ dyne/cm}$ ,  $20^\circ\text{C}$ )以上であることが好ましい。上記の様なポリマー微粒子を利用することによって、より飛行曲がりを防止でき、良好な印刷が可能となる。

【0017】ポリマー微粒子の粒径は好ましくは0.005~0.4 $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは0.005~0.2 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0018】さらに、上記のような比較的多量のカルボキシル基を有するポリマー微粒子の利用は、より良好な耐擦過性および耐水性を実現する。その理由は定かではないが、下記の様に考えられる。すなわち、本発明によるインク組成物を紙のような記録媒体表面に付着させると、まずインク組成物中の水および水溶性有機溶媒が記録媒体へ浸透する。そして、記録媒体の表面近傍に着色

剤とポリマー微粒子とが残る。この時、このポリマー微粒子表面のカルボキシル基は、紙繊維を構成するセルロースの水酸基と結合し、ポリマー微粒子と紙繊維とが強固に吸着することとなる。これによって、着色剤の紙内部への浸透がさらに抑制される。さらに、この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透して減少していく。上記したように、ポリマー微粒子は造膜性を有することから、水および水溶性有機溶媒の減少により、ポリマー微粒子同士が合一し、樹脂皮膜を形成する。この樹脂皮膜は、カルボキシル基の存在によってより強固に記録媒体表面に固着することとなる。上記はあくまで仮定であって、本発明は上記に限定されない。

【0019】さらに、このポリマー微粒子表面の高い親水性によって、本発明のインク組成物は優れた保存安定性が得られるとの利点も有する。

【0020】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は室温以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましく、より好ましくは $30^\circ\text{C}$ 以下、最も好ましくは $10^\circ\text{C}$ 以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましい。ポリマー微粒子は造膜性を有するが、膜形成が室温以下で行われるのが好ましいからである。ここで、最低造膜温度とは、ポリマー微粒子を水に分散させて得られたポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子のガラス転移点は $30^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

【0021】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造を1~10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、架橋性単量体に由来する構造を0.2~4重量%含有してなるものであることが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上さらに好ましくは三つ以上有する架橋性単量体類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲がりをより防止でき、吐出安定性をより向上させることが出来る。

【0022】本発明においてポリマー微粒子として単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においてはコア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有するポリマー微粒子を利用することも可能である。本発明において「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマ

一の一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

【0023】本発明の好ましい態様によれば、コア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂から形成されるものであることが好ましい。エポキシ基とカルボキシル基とは互いに反応する性質を有するが、これら二つの基をコア部とシェル部とに分離して存在させる。水および水溶性有機溶媒の減少により、ポリマー微粒子同士が合一し造膜に伴う圧力によって変形する。これによって、コア部のエポキシ基とシェル部のカルボキシル基とが結合して、網目構造を形成する。これにより、より強度の大きな皮膜を形成することが出来るとの利点が得られる。エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体の量は1~10重量%であることが好ましい。なお、ここで造膜前の一部的エポキシ基とカルボキシル基との反応は、膜形成能が失われていない限り、本発明にあっては許容されるものである。このようなポリマー微粒子内に反応性の官能基を共存させ、硬化剤を添加しなくとも造膜時にそれら基を反応させ網目構造を形成する性質を本発明にあっては「自己架橋性」と呼ぶ。

【0024】本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルモノマー）を重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

【0025】不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類が挙げられる。さらに、具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニ

ルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、等のメタクリル酸エステル類、および酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；塩化ビニリデン、塩化ビニル、等のハロゲン化単量体類；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、ト-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、等のオレフィン類；ブタジエン、クロロブレン等のジエン類；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニル単量体類が挙げられる。カルボキシル基を有さない単量体には、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の利用が必須となるが、好ましいその例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられ、メタクリル酸の利用が好ましい。また、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0026】また、上記したように本発明にあっては、上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有することが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体の例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジアクリレート化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート化合物、ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のヘキサアクリレート化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジメタクリレート化合物、トリ

メチロールプロバントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート化合物、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0027】さらに、上記単量体に加えて、アクリルアミド類または水酸基含有単量体を添加することによって、さらに印字安定性を向上させることが出来る。アクリルアミド類の例としてはアクリルアミドおよびN、N'-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基含有単量体の例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられ、これらを単独または二種以上混合して使用することができる。

【0028】また、コアシェル構造のポリマー微粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニル単量体の例としては、上記したものと同様に挙げられる。

【0029】また、上記のコア部へのエポキシ基の導入は、エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等を他の不飽和ビニル単量体と共重合する方法、あるいは一種以上の不飽和ビニル単量体を重合してコア粒子を調製する際にエポキシ化合物を同時に添加し、複合化させる方法を挙げることができる。重合の容易さや重合安定性等の点から前者の方法が好ましい。

【0030】また、乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も常法に準じて使用してよい。

【0031】本発明において、ポリマー微粒子は微粒子粉末としてインク組成物の他の成分と混合されてもよいが、好ましくはポリマー微粒子を水媒体に分散させ、ポリマーエマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。インク組成物におけるポリマー微粒子の含有量は、1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは1~5重量%程度である。

【0032】また、本発明の別の態様によれば、本発明によれば、インクジェット記録用インク組成物に用いられる、ポリマー微粒子およびそのポリマー微粒子を水に分散させたポリマーエマルジョンが提供される。このポリマー微粒子およびポリマーエマルジョンの利用により、良好な性能を有するインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物が得られる。

#### 【0033】着色剤

本発明によるインク組成物に含まれる着色剤は、染料、顔料のいずれであっても良い。耐光性、耐水性の面においては顔料であることが好ましい。また、顔料と染料と

を併用することも可能である。

【0034】顔料は特に限定されず、無機顔料および有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンスト法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ染料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0035】特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製のRaven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Moquil L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製のColor Black FW1, ColorBlack FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigm



ent Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60が挙げられる。

【0036】顔料の粒径は、10 μm以下が好ましく、さらに好ましくは0.1 μm以下である。

【0037】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【0038】顔料は分散剤で水性媒体中に分散させた顔料分散液としてインクに添加するのが好ましい。顔料分散液を調製するのに用いられる分散剤としては、一般に顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例えば高分子分散剤、界面活性剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる界面活性剤が後記するインク組成物の界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明かであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0039】本発明のインク組成物における顔料の含有量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好まし

くは2～15重量%程度である。

【0040】水、水溶性有機溶媒、および他の成分  
本発明によるインク組成物の溶媒は水および水溶性有機溶媒である。

【0041】本発明のインク組成物の好ましい態様によれば、水溶性有機溶媒として沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用はインク組成物の保水と湿潤性をもたらす。この結果、インク組成物を長期間保管しても着色剤の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するインク組成物が実現できる。さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく、高い吐出安定性が得られる。

【0042】本発明において用いられる沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（197℃）、N-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257～260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）が挙げられる。沸点が200℃以上であるものが好ましい。これら有機溶媒を単独または2種以上混合して使用することができる。

【0043】これら水溶性有機溶媒の含有量は好ましくは10～40重量%程度であり、より好ましくは10～20重量%である。

【0044】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、または水酸化アルカリを含んでなることができる。糖および三級アミンの添加は湿潤性をもたらす。また、三級アミンと水酸化アルカリの添加は、インク組成物中の着色剤およびポリマー微粒子のインク中での分散安定化をもたらす。

【0045】糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげ

られ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、(ソルビット)、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す)で表される)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。これら糖類の添加量は0.1~40重量%程度が好ましく、より好ましくは1~30重量%程度である。

【0046】三級アミンの例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは単独または混合して使用されてよい。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、0.1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5~5重量%である。

【0047】水酸化アルカリの例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、その添加量は0.01~5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.05~3重量%程度である。

【0048】本発明によるインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)および、アセチレングリコール等が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【0049】その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、インク組成物にpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

【0050】

【実施例】

ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンの調製

ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンを下

記の方法によって調製した。また、得られた水性エマルジョンの諸特性を以下の方法によって測定した。

#### 【0051】最低成膜温度の測定

最低成膜温度測定装置を用いて測定した。アルミニウム製の試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、水性エマルジョンを薄く延ばして乾燥させた。乾燥終了後に試料板上を観察したとき、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定した。

#### 【0052】接触角の測定

接触角測定装置を用いて25℃で測定した。10重量%に調製した水性エマルジョン一滴を表面が平滑なテフロン板上に滴下し、その時の接触角を顕微鏡で読み取る方法で測定を行った。

#### 【0053】表面張力の測定

水性エマルジョンの固形分を35重量%に調製し、25℃において、全自動平衡式エレクトロ表面張力ディジオマチックESB-IV型(協和科学株式会社製)を使用して、測定を行なった。

#### 【0054】二価金属イオンとの反応における半減期の測定

ポリマー微粒子が0.1重量%となるように調製した水性エマルジョンの3mlを分光光度計用セルに気泡の入らないように入れ、分光光度計の試料室にセットした。セル内に1mol/lの塩化マグネシウム水溶液1mlを滴下すると同時に波長700nmでの透過率の時間変化を測定した。初期の透過率に対する所定時間の透過率が50%となる時間を求めた。

#### 【0055】製造例1

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gおよびラウリル硫酸ナトリウム4gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水450g、ラウリル硫酸ナトリウム3gにアクリルアミド20gにスチレン435g、ブチルアクリレート475g、およびメタクリル酸30gを攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分40重量%、pH8に調製した。

【0056】得られた水性エマルジョンは、最低成膜温度が22℃、表面張力 $57 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (57 dyne/cm)、接触角89°、平均粒子径0.09 $\mu\text{m}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとの反応における半減期が70秒であった。

#### 【0057】製造例2

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を

備えた反応容器に、イオン交換水900gおよびラウリル硫酸ナトリウム4gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水450g、ラウリル硫酸ナトリウム3gにアクリルアミド20gにスチレン435g、ブチルアクリレート475g、メタクリル酸30g、およびエチレングリコールジメタクリレート2gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。

【0058】得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水を添加して固形分40重量%、pH8に調製した。

【0059】得られた水性エマルジョンは、最低成膜温度が22℃、表面張力 $59 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (59 dyne/cm)、接触角113°、平均粒子径0.08μm、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとの反応における半減期が5秒であった。

#### 【0060】製造例3

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム1.0gにスチレン53g、ブチルアクリレート59g、グリシジルメタクリレート48g、さらに分子量調整剤としてt-ブチルデシルメルカプタン0.16gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。

【0061】続いて、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム1.0g、アクリルアミド1gにスチレン79g、ブチルアクリレート80g、およびt-ブチルデシルメルカプタン0.16gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。

【0062】続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2gをイオン交換水20gに溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水300g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、アクリルアミド16gにスチレン298g、ブチルアクリレート297g、メタクリル酸29g、およびt-ブチルデシルメルカプタン0.65gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。

【0063】得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分40重量%、pH8に調製した。

【0064】得られた水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、最低成膜温度が24℃、表

面張力 $57 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (58 dyne/cm)、接触角90°、粒子径0.09μm、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとの反応における半減期が80秒であった。

#### 【0065】調製例4

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム1.0gにスチレン53g、ブチルアクリレート59g、グリシジルメタクリレート48g、さらに分子量調整剤としてt-ブチルデシルメルカプタン0.16gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。

【0066】続いて、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム1.0g、アクリルアミド1gにスチレン79g、ブチルアクリレート80g、およびt-ブチルデシルメルカプタン0.16gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。

【0067】続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2gをイオン交換水20gに溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水300g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、アクリルアミド16gにスチレン298g、ブチルアクリレート297g、メタクリル酸29g、エチレングリコールジメタクリレート10g、およびt-ブチルデシルメルカプタン0.65gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。

【0068】得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水を添加して固形分40重量%、pH8に調製した。

【0069】得られた水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、最低成膜温度が24℃、表面張力 $58 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (58 dyne/cm)、接触角108°、平均粒子径0.09μm、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとの反応における半減期が10秒であった。

#### 【0070】調製例5

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム0.5gにスチレン53g、ブチルアクリレート59g、グリシジルメタクリレート48g、さらに分子量調整剤としてt-ブチルデシルメルカプタン0.16gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟

成を行った。

【0071】続いて、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム0.5g、アクリルアミド1gにスチレン79g、ブチルアクリレート80g、およびt-ドデシルメルカプタン0.16gを攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。

【0072】続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2gをイオン交換水20gに溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水300g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、アクリルアミド16gにスチレン298g、ブチルアクリレート297g、メタクリル酸29g、エチレングリコールジメタクリレート1\*

\*0g、およびt-ドデシルメルカプタン0.65gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。

【0073】得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分40重量%、pH8に調製した。

【0074】得られた水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、最低成膜温度が24℃、表面張力 $55 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (55 dyne/cm)、接触角92°、平均粒子径0.18μm、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとの反応における半減期が3620秒であった。

【0075】

#### インク組成物の調製

##### 実施例1

カーボンブラックMA7 (三菱化学株式会社製)	5重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
調製例1の水性エマルジョン	
(ポリマー微粒子の濃度として)	3重量%
グリセリン	15重量%
水酸化カリウム	0.1重量%
純水	残量

【0076】インクの調製は以下の通りに行った。まず、カーボンブラックと分散剤と水を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径1.7mm、混合物の1.5倍量 (重量)) とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンの調製例1で調製した水性エマルジョン (ポリマー微粒子換算で3重量%) と、他の成分※30

※に加え、常温で20分間攪拌した。その後、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散剤を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0077】以下のインク組成物を実施例1に準じて調製した。

【0078】

##### 実施例2

カーボンブラックMA7 (三菱化学株式会社製)	5重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
調製例1の水性エマルジョン	
(ポリマー微粒子の濃度として)	3重量%
グリセリン	15重量%
マルチトール	7重量%
水酸化カリウム	0.1重量%
純水	残量

【0079】

40

##### 実施例3

カーボンブラックMA7 (三菱化学株式会社製)	5重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1重量%
調製例2の水性エマルジョン	
(ポリマー微粒子の濃度として)	3重量%
グリセリン	15重量%
水酸化カリウム	0.1重量%
純水	残量

【0080】

##### 実施例4

19	20
カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5 重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1 重量%
調製例2の水性エマルジョン	
（ポリマー微粒子の濃度として）	3 重量%
グリセリン	15 重量%
マルチトール	7 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
純水	残量
【0081】	
実施例5	
カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5 重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1 重量%
調製例3の水性エマルジョン	
（ポリマー微粒子の濃度として）	3 重量%
グリセリン	15 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
純水	残量
【0082】	
実施例6	
カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5 重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1 重量%
調製例3の水性エマルジョン	
（ポリマー微粒子の濃度として）	3 重量%
グリセリン	15 重量%
マルチトール	7 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
純水	残量
【0083】	
実施例7	
カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5 重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1 重量%
調製例4の水性エマルジョン	
（ポリマー微粒子の濃度として）	3 重量%
グリセリン	15 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
純水	残量
【0084】	
実施例8	
カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5 重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1 重量%
調製例4の水性エマルジョン	
（ポリマー微粒子の濃度として）	3 重量%
グリセリン	15 重量%
マルチトール	7 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
純水	残量
【0085】	
実施例9	
カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5 重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1 重量%

21

22

調製例5の水性エマルジョン  
 (ポリマー微粒子の濃度として)  
 グリセリン  
 水酸化カリウム  
 純水

3重量%  
 15重量%  
 0.1重量%  
 残量

【0086】

実施例10

カーボンブラックMA7 (三菱化学株式会社製) 5重量%  
 スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) 1重量%  
 調製例5の水性エマルジョン  
 (ポリマー微粒子の濃度として) 3重量%  
 グリセリン 15重量%  
 マルチトール 7重量%  
 水酸化カリウム 0.1重量%  
 純水 残量

【0087】

比較例1

カーボンブラックRaven1080  
 (コロニアン・カーボン社製) 5重量%  
 スチレン-アクリル酸共重合体  
 (分散剤) 1重量%  
 グリセリン 10重量%  
 2-ピロリドン 2重量%  
 純水 残量

【0088】インクの調製は以下の通りに行った。カーボンブラックと分散剤と水を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径1.7mm、混合物の1.5倍量 (重量)) とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水にグリセリンおよび2-ピロリドンを加え常温で20分間攪拌した。その後、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散剤を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0089】インク組成物の評価試験

上で調製したインク組成物について、下記のインク評価試験を行った。印刷は、インクジェットプリンタMJ-700V2C (セイコーエプソン株式会社製) により文字を印刷した。インクの吐出量は0.07μg/dot、密度は360dpiとした。用いた印刷試験用紙は、①Xerox P紙 (ゼロックス株式会社製)、②Ricopy 6200紙 (リコー株式会社製)、③Xerox 4024紙 (ゼロックス株式会社製)、④Nee nah Bond紙 (キンバリークラーク社製)、⑤Xerox R紙 (ゼロックス株式会社製・再生紙)、および⑥やまゆり紙 (本州製紙株式会社製・再生紙) とした。

【0090】評価1: 耐擦 (過) 性 (耐ラインマーカー性)

印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2 (商標) を用いて、印刷文字を筆圧4.9×10<sup>1</sup>N/m<sup>2</sup>で擦り、汚れの有無を目視で観察した。その結果を以下の基準で評価した。

評価A: 2回擦っても全く汚れが生じない。  
 評価B: 1回の擦りまでは汚れが生じないが、2回の擦りでは汚れの発生する用紙がある。  
 評価C: 1回の擦りで汚れの生じる用紙がある。

【0091】評価2: 印字品質 (にじみ)

印刷物の乾燥後の文字におけるにじみを下記の基準で評価した。

評価A: 一部の用紙で僅かにひげ状のにじみの発生があるが、その他の用紙は鮮明な印刷画像である。  
 評価B: 全紙にひげ状のにじみの発生がある。  
 評価C: 文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生している。

【0092】評価3: 耐水性

印刷物の印字部上に水滴を滴下し、印字物の状態を目視で観察した。その状態を下記の基準で評価した。

評価A: 水滴を滴下した印字部分に全く変化がない。  
 評価B: 水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク (ウォーターマーク) ができる。  
 評価C: 水滴を滴下した印字部分の周囲が滲む。

【0093】評価4: 吐出安定性

常温でアルファベット文字を連続印字し、ドット抜けおよびインクの飛び散りを観察した。ドット抜けおよびインクの飛び散りが計10回発生するまでの時間を調べた。その時間を次の基準で評価した。

評価A: 48時間以上  
 評価B: 24時間以上48時間未満  
 評価C: 1時間以上24時間未満

【0094】評価5: 保存安定性

ガラス瓶にインク50ccを入れ密栓して、60℃で2週間放置した。その後粘度の変化および異物 (沈降物)

の有無を調べた。その結果を次の基準で評価した。

評価A：異物の発生および粘度の変化がない。

評価B：異物の発生はないが、粘度が僅か（1.0 cps未満）に変化した。

評価C：異物の発生はないが、粘度が変化した。

評価D：異物が発生した。

【0095】評価6：目詰まり特性

10分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、温度40℃、湿度2%

\*5%の環境下で、プリンターを1週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べた。その回数を次の基準で評価した。

評価A：0～2回

評価B：3～5回

評価C：6回以上

【0096】以上の結果は次の表に示されるとおりであった。

実施例	評価1	評価2	評価3	評価4	評価5	評価6
1	A	A	A	A	A	A
2	A	A	A	A	A	A
3	A	A	A	A	A	A
4	A	A	A	A	A	A
5	A	A	A	A	A	A
6	A	A	A	A	A	A
7	A	A	A	A	A	A
8	A	A	A	A	A	A
9	A	A	A	A	A	A
10	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	C	C	C	D	C

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 51/00

// C08L 101/00

識別記号

F I

C08L 101/00

B41J 3/04

101Y

(72)発明者 星野 太

東京都北区赤羽台4-8-8

(72)発明者 金子 将寿

神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7

(72)発明者 吉村 寿洋

神奈川県横浜市栄区飯島町2882